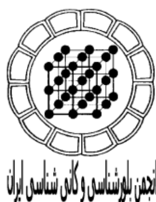
مجله بلورشناسی و کانی شناسی ایران

مقاله پژوهشی

سال سی و دوم، شمارۀ اول، بهار ۱۴۰۳، از صفحۀ ۱۷۱ تا ۱۷۸



اثر رنگدانه‌های پوست سیب زرد، قرمز و گلبرگ‌های ارغوان بر ویژگی‌های سلول‌های خورشیدی حساس به رنگ بر پایه نانوذرات TiO_2

زهره سادات طبسی حائری[۱]، آنا خواجه نژاد*[۱]، لیلا متولی زاده[۲]، الهام دارابی[۱]

۱- مرکز تحقیقات فیزیک پلاسما، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

۲- گروه فیزیک، واحد مشهد، دانشگاه آزاد اسلامی، مشهد، ایران

(دریافت مقاله: ۱۴۰۲/۵/۲۵، نسخه نهایی: ۱۴۰۲/۷/۲۲)

چکیده: در این کار، از پوست سیب زرد، پوست سیب قرمز و گلبرگ‌های ارغوان به عنوان رنگدانه در سلول‌های خورشیدی حساس به رنگ بر پایه نانوذرات TiO_2 استفاده شد. این رنگدانه‌ها با روش ساده عملیات گرمایی استخراج شدند. مشخصه‌های جذبی رنگدانه‌ها با طیف‌سنجی مرئی-فرابنفش (Uv-Vis) تعیین گردید. به منظور بررسی ویژگی‌های ساختاری و ریخت‌شناسی نانوذرات به ترتیب از پراش سنج پرتو x (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) استفاده شد. منحنی جریان-ولتاژ (I-V) سلول‌های خورشیدی در شرایط استاندارد در حالت‌های روشنایی و تاریکی رسم شدند. نتایج نشان می‌دهند که سلول‌های ساخته شده با استفاده از رنگ‌های استخراج شده از پوست سیب‌های زرد و قرمز و گلبرگ‌های ارغوان به ترتیب دارای جریان‌های اتصال کوتاه ۲۷٫۴۹، ۵۸٫۵۰ و ۱۷۳٫۸۵ μA بوده و ولتاژ مدار باز آنها به ترتیب ۰٫۵۳، ۰٫۵۳، ۰٫۵۵V هستند. ضرایب پرشدگی آنها به ترتیب برابر با ۰٫۵۶، ۰٫۶۵ و ۰٫۶۸ و بازده های آنها به ترتیب ۰٫۰۴٪، ۰٫۰۸٪ و ۰٫۲۷٪ به دست آمد.

واژه‌های کلیدی: *سلول‌های خورشیدی حساس به رنگ؛ رنگدانه‌های طبیعی؛ پوست سیب زرد؛ پوست سیب قرمز؛ گلبرگ‌های ارغوان.*

مقدمه

امروزه با افزایش آلودگی‌های زیست محیطی و کاهش سوخت‌های فسیلی و هزینه بالای تولید آنها، اهمیت استفاده از انرژی‌های خالص و نو افزایش یافته است. از بین آنها، سهم اصلی را انرژی خورشیدی دارد که رایگان و بسیار در دسترس است. سلول‌های خورشیدی تراشه سیلیکونی ۹۴٪ کل تولید صنعت فتوولتایی را تشکیل می‌دهند [۱]، با این وجود نسل جدید سلول‌های خورشیدی گسترش بسیار یافته‌اند تا هزینه‌ها را کاهش و بازده سلول‌های خورشیدی موجود را افزایش دهند [۲]. سلول‌های خورشیدی با استفاده از فناوری رنگدانه‌های طبیعی یکی از روش‌های پرکاربرد برای تولید انرژی از نور خورشید هستند [۳]. از آنجا که هزینه تولید این نسل از سلول‌های خورشیدی بسیار کمتر از سلول‌های خورشیدی دیگر است، افزایش بازدهی اهمیت بسزایی دارد [۵،۴]. در این نوع از سلول‌های خورشیدی که ساختار آنها شامل رنگدانه، اکسید نیمرسانا، الکترولیت و عامل‌های اکسایش- کاهش است، مولکول‌های رنگ در سطح اکسید نیمرسانا جذب می‌شوند و نقش آنها دریافت نور در گستره مرئی و تزریق الکترون به نوار رسانش نیمرساناست [۶]. سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای حساس به رنگ دوستدار محیط زیست هستند [۸،۷]، اما حفظ پایداری و بازده آنها در الکترولیت مایع و رنگ طبیعی چالش بزرگی است. به تازگی مرور سلول‌های خورشیدی حساس به رنگ تداوم کاربرد در اینترنت اشیاء را گزارش می‌دهد [۹] در پژوهش‌های اخیر برای سلول‌های خورشیدی حساس به رنگ بر پایه فتوآندهای TiO_2 و ZnO و استفاده از رنگ‌های ساختگی، به عنوان حساس کننده، بازده‌هایی به بزرگی ۵٫۳۱٪

*نویسنده مسئول، تلفن: ۰۹۱۲۳۲۷۹۵۹۸، پست الکترونیکی: akhajehnezhad@gmail.com

[DOI: 10.61186/ijcm.32.1.171]

[۱۰]، ۵،۹٪ [۱۱]، ۲،۰٪±۸،۲٪ [۱۲] و 9.16 ± 0.58% [۱۳] شده است که بسیار بزرگتر از بازده سلول‌های خورشیدی بر پایه حساس کننده‌های طبیعی هستند. برای ترکیب‌های Ru با فتوآندهای TiO_2 بازدهی به بزرگی ۱۱،۰٪ به دست آمده [۱۴] اما Ru ششمین فلز نادر روی زمین بوده [۱۵] و قیمت بالای آن بزرگترین چالش برای برنامه‌ریزی در زمینه تامین نیاز روبه رشد انرژی است. دومین ایراد موجود، فرآیند استخراج Ru از معدن و فرآیند خالص‌سازی آن بوده که شامل مراحل پیچیده‌ای است تا سرانجام منجر به ساخت ترکیب‌هایی از Ru مناسب برای کاربست در سلول‌های خورشیدی حساس به رنگ می‌شود. در مقابل، رنگدانه‌های گیاهی طبیعی فراوان هستند و اغلب فرآیند استخراج آنها پیچیدگی‌های بسیار کمتری دارد و پس از استخراج فوری قابل استفاده هستند. رنگدانه‌های طبیعی اغلب ایمن‌تر از رنگدانه‌های شیمیایی هستند و خطرهای تماس با رنگدانه‌های شیمیایی را ندارند. در برابر شرایط آب و هوایی آنها پایداری بیشتری نسبت به رنگدانه‌های شیمیایی دارند، بیشتر مقاومت می‌کنند و همچنین ارزانتر هستند [۱۶]. کاربرد رنگدانه‌های گیاهی طبیعی به عنوان حساس کننده، بیان می‌کند که انرژی سبز راه حل ممکن برای نیاز دنیای واقعی به انرژی است. رنگدانه‌های طبیعی از جمله کاروتنوئید، بتالائین، آنتوسیانین و کلروفیل که از گیاهان استخراج می‌شوند بسیار بررسی شده‌اند [۱۷-۲۰]. به تازگی رنگدانه طبیعی مستخرج از باکتری گزارش شده است [۲۱] که دنیای جدیدی رو به حساس کننده‌های طبیعی باز می‌کند. به طور مشابه حساس کننده‌های گیاهان طبیعی مستخرج از ریزجلبک به عنوان دستاورد جدید گزارش شده‌اند [۲۲]. مروری بر سلول‌های خورشیدی حساس به رنگ بر پایه رنگدانه‌های گیاهی طبیعی گسترش کاربرد مواد دوستدار طبیعت را نشان می‌دهد [۲۳]. به تازگی تعداد زیادی سلول‌های خورشیدی حساس به رنگ برپایه TiO_2 با حساس کننده‌های طبیعی گزارش شده‌اند [۲۴-۲۸]. بررسی مواد دوستدار طبیعت که در سلول‌های خورشیدی حساس به رنگ کاربرد دارند با حساس کننده‌های طبیعی به تنهایی به پایان نمی‌رسد، بلکه با سنتز سبز فتوآندهایی چون TiO_2 [۲۹] و ZnO [۳۰] گسترش می‌یابد. در این پژوهش، اثر رنگدانه‌های پوست سیب‌های زرد و قرمز و گلبرگ‌های ارغوان بر مشخصه‌های سلول خورشیدی رنگدانه‌ای بر پایه نانوذرات TiO_2 بررسی شده است. ویژگی‌های ساختاری، نوری و الکتریکی با روش‌های مختلف از جمله پراش پرتو X (XRD)، میکروسکوپی الکترونی روبشی (SEM)، طیف‌سنجی مرئی-فرابنفش، اندازه‌گیری منحنی جریان-ولتاژ و توان ولتاژ بررسی شده‌اند.

کارهای تجربی

در این پژوهش، از نانوذرات دی اکسید تیتانیوم (TiO_2)، در فاز روتایل (p-25)، الکترولیت استاندارد (I^-/I_3^-)، اسید استیک (۹۹٪ از سیگما آلدریچ)، اتانول (۹۹٪ از مرک)، گلبرگ‌های ارغوان و پوست سیب‌های قرمز و زرد استفاده شد.

به منظور تهیه حساسگر رنگ طبیعی، پوست سیب‌های زرد و قرمز و گلبرگ ارغوان در دمای اتاق خشک شده و با الک ۴۵ به شکل پودر درآورده شدند. آنها سپس گرمادهی شده و در آب دوبار یونیده به مدت ۳۰ دقیقه هم زده شدند تا رنگدانه‌هایشان آزاد شود.

برای ساخت سلول‌های خورشیدی، از شیشه‌های اکسید قلع آلاییده با فلئور (FTO) لایه نشانی شده با اکسید رسانای شفاف استفاده شد. پس از ۳ بار پاکسازی با آب دوبار یونیده، استون و اتانول در حمام فراصوتی، سمت رسانای آنها با اهم متر شناسایی شد. پس از آن، چسب TiO_2 روی آنها به روش دکتر بلید لایه نشانی شد. برای تهیه چسب TiO_2، ۲ گرم نانوپودر TiO_2 با افزودن سه قطره اسید استیک در هاون ساییده شد. طی فرآیند سایش، دو قطره دیگر اسید استیک به منظور دستیابی به چسب کلوئیدی با غلظت یکنواخت اضافه شد. در مرحله بعد، ۰،۲ گرم پلی اتیلن گلیکول (۲۰۰۰) و آب دوبار یونیده اضافه شده و با چسب به دست آمده به طور کامل مخلوط گردید تا آن را چسبناک نماید. این فرآیند باعث می‌شود که چسب بهتر به سطح شفاف بچسبد. پس از مدتی که چسب تا حدی خشک شد، سطح‌های شفاف در کوره ۴۵۰ °C به مدت ۳۰ دقیقه گرمادهی شدند. سطوح خشک شده در رنگ‌های استخراج شده از گلبرگ ارغوان، پوست‌های سیب قرمز و زرد برای ۲۰ ساعت قرار داده شدند. سرانجام، پس از خارج کردن آنها از رنگ‌ها، سطوح با اتانول ۹۹٪ خشک شدند تا رنگدانه‌های جذب نشده از آنها زدوده شود. الکترودهای شمارنده با لایه‌نشانی چسب پلاتین بر لایه FTO ساخته شدند. این لایه های FTO، به آنهایی که با چسب TiO_2 لایه‌نشانی شدند متصل گردیده و به طور کامل مهر و موم شدند. سپس الکترولیت به فضای خالی بین دو الکترود به اندازه مساحت موثر ۰،۲۵ cm^2 تزریق شد. از یک

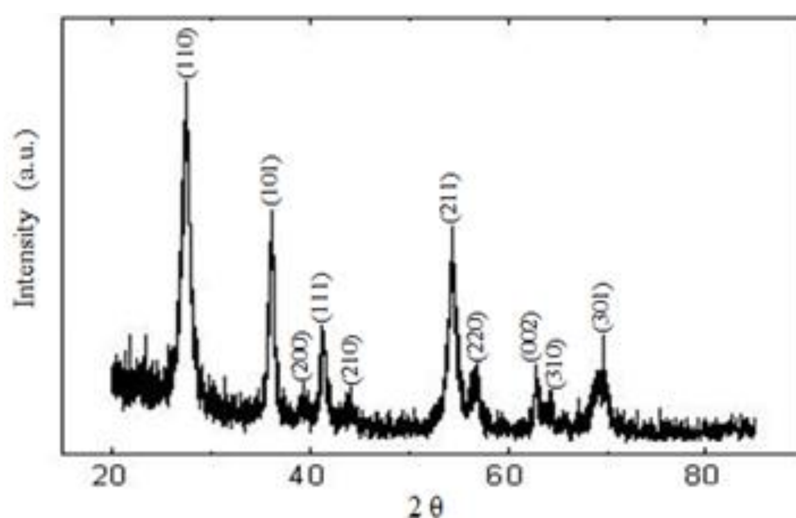
[DOI: 10.61186/ijcm.32.1.171]

سامانه شبیه ساز خورشیدی (SIM 1000, Sharif solar) در میدان مغناطیسی G ۱٫۵ و شدت ۱۰۰ mW/cm^2 به منظور تعیین ویژگی‌های فوتوولتایی شامل جریان اتصال کوتاه، ولتاژ مدار باز، ضریب پرشدگی و بازده سلول‌ها استفاده شد. الگوهای XRD، SEM، Uv-Vis از نمونه‌ها گرفته شد و تغییرات ولتاژ نسبت به جریان آنها بررسی گردید. الگوهای XRD با دستگاه مدل UniSantis XMD300 با طول موج Å ۱٫۵۴ در گستره زاویه ۲θ=۲۰-۸۵° ثبت شدند. تصاویر SEM با میکروسکوپ مدل DSM-960A در kV ۱۵ تهیه شدند. طیف‌های Uv-Vis با دستگاه مدل UV-6800 در nm ۷۰۰-۴۰۰ اندازه‌گیری شده و منحنی‌های ولتاژ - جریان با پتانسیوستات-گالوانوستات مدل EIS-26H در V ۵± رسم شدند.

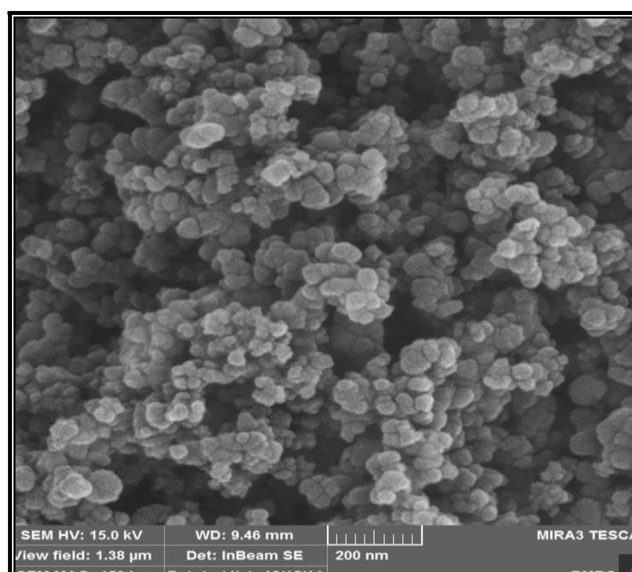
نتایج و بحث

به منظور بررسی ویژگی‌های ساختاری نانوذرات TiO_2 الگوی، XRD آنها ثبت شد که در شکل ۱ نشان داده شده است. دیده می‌شود که ساختار بلوری TiO_2 شکل گرفته و همخوانی قله-های پراش با کارت JCPDS با شماره ۱۲۷۲-۲۱ گویای فاز روتایل این نانوذرات است.

ریخت‌شناسی نانوذرات TiO_2 در فاز روتایل با تصویر SEM آنها انجام شد. چنان که در شکل ۲ نشان داده شده است، این نانوذرات به صورت یکنواخت کروی هستند و میانگین اندازه ذرات ۲۰ نانومتر است.



شکل۱ طرح پراش پرتو X نانوذرات TiO_2 در فاز روتایل

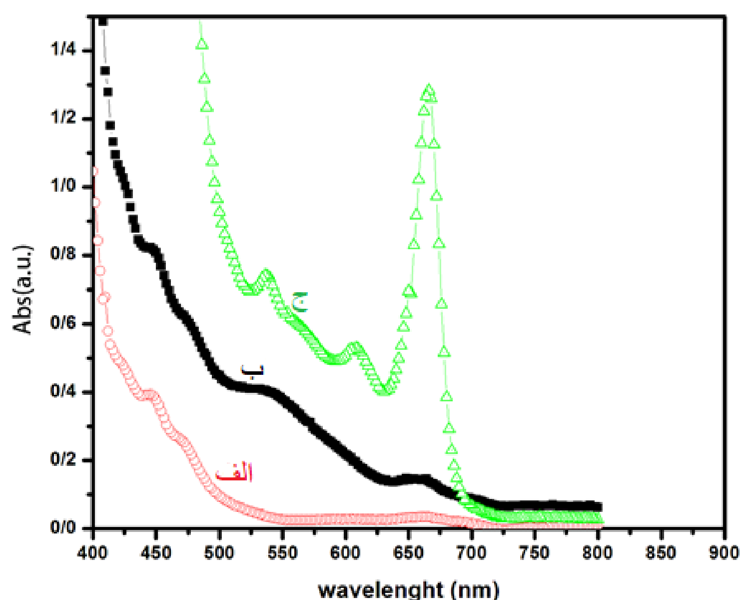


شکل ۲ تصویر SEM نانوذرات TiO_2 روی شیشه رسانای FTO

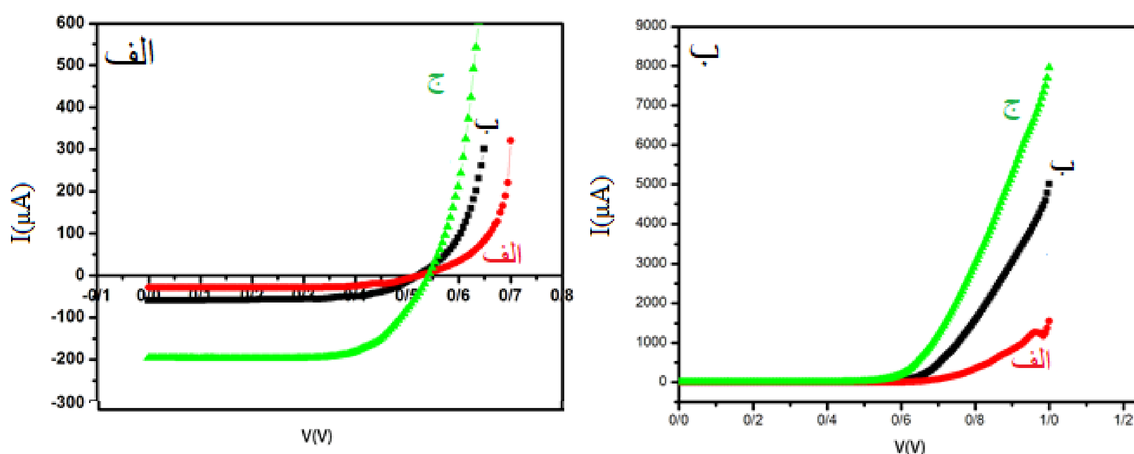
[DOI: 10.61186/ijcm.32.1.171]

طیف جذب مرئی-فرابنفش رنگدانه‌ها در شکل ۳ آورده شده است. چنان که دیده می‌شود، هر سه رنگدانه در گستره طول موج‌های نور مرئی و بین ۴۰۰ تا ۷۰۰ نانومتر جذب دارند. بیشترین جذب مربوط به گلبرگ‌های ارغوان در طول موج حدود ۶۷۵ نانومتر و کمترین جذب مربوط به پوست سیب زرد در طول موج ۴۵۰ نانومتر است. گاف انرژی TiO_2 برابر با eV ۳٫۱ است [۳۱] که براساس رابطه $E_g(ev)= 1240/\lambda(nm)$ ، طول موج بیشترین جذب برای آن ۴۰۰nm است. هر سه رنگدانه دارای بیشترین جذب در طول موجهایی بزرگتر از بیشترین جذب TiO_2 هستند و انتظار می‌رود که وقتی بر TiO_2 قرار گیرند، در آن جابه‌جایی قرمز ایجاد کنند و جذب نور در طول موج‌های بلندتری نسبت به TiO_2 بدون رنگدانه رخ دهد. چنین امری برای رنگدانه‌های پوست گردو گزارش شده است [۳۲]. بر این اساس، انتظار می‌رود که بتوان با گلبرگ‌های ارغوان که منجر به جابه‌جایی قرمز بیشتری شده است، سلول خورشیدی حساس به رنگ با بازده بیشتری تهیه نمود. منحنی توان-ولتاژ برآورده شدن این انتظار را تائید کرد.

شکل ۴ منحنی‌های ولتاژ نسبت به جریان سلول‌های خورشیدی برآمده از سه رنگدانه مختلف را نشان می‌دهد که یکبار زیر تابش و بار دیگر در تاریکی رسم شده‌اند.



شکل ۳ طیف جذب UV-Vis سه رنگدانه الف) پوست سیب زرد، ب) پوست سیب قرمز و پ) گلبرگ ارغوان.



شکل ۴ منحنی‌های جریان-ولتاژ سه نمونه زیر تابش (سمت راست) و در تاریکی (سمت چپ) برای الف) پوست سیب زرد، ب) پوست سیب قرمز و پ) گلبرگ ارغوان.

[DOI: 10.61186/ijcm.32.1.171]

ضریب پرشدگی و همچنین بازده سلول برپایه منحنی توان-ولتاژ که در شکل ۵ آورده شده است محاسبه شدند [۳۳]:

$$FF = \frac{V_{max} \times J_{max}}{V_{OC} \times J_{SC}} \quad (۱)$$

$$\eta = \frac{V_{OC} \times FF \times J_{SC}}{P_{in}} \times 100\ \% \quad (۲)$$

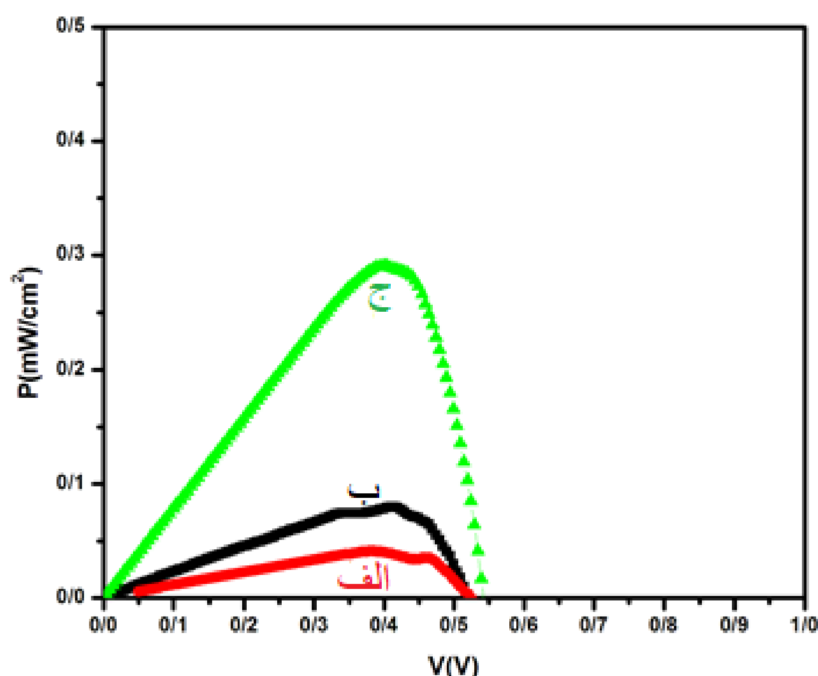
که

$$J_{sc} = \frac{I_{sc}}{A} \quad (۳)$$

از آنجا که بازده (η) و ضریب پرشدگی عوامل مهمی در بررسی سلول‌های خورشیدی هستند، عملکرد کلی سلول‌های خورشیدی ساخته شده براساس آنها ارزیابی شده و نتایج در جدول ۱ آورده شده است.

دیده می‌شود که بیشترین بازدهی برای گلبرگ‌های ارغوان و ۰٫۲۷٪ است. این مقدار برای پوست سیب قرمز (۰٫۰۸٪) در مقایسه با نتیجه برای نمونه بر پایه کربن و اکسید قلع (ITO) [۳۴] افزایش یافته است.

تغییرات ولتاژ مدار باز نسبت به زمان در شکل ۶ نشان داده شده است. افت ولتاژ مدار باز پس از ۳۰ ثانیه شروع می‌شود. طی این مدت، سلول‌ها رفتار پایدار خود را حفظ می‌کنند. این منحنی‌ها شکل‌نمایی دارند که بیانگر این است که افت ولتاژ مدار باز سریع رخ می‌دهد.

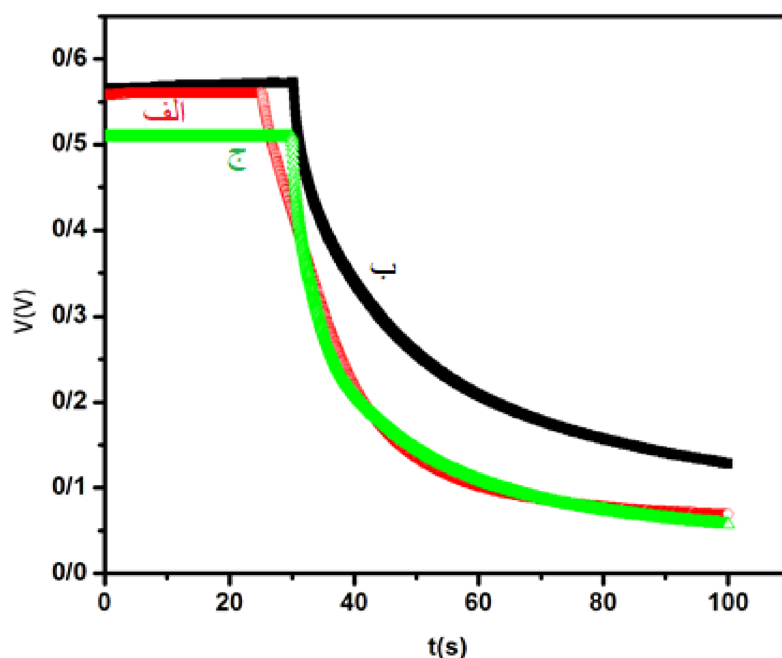


شکل ۵ منحنی توان-ولتاژ سه نمونه الف) پوست سیب زرد، ب) پوست سیب قرمز و پ) گلبرگ ارغوان

جدول ۱ مشخصه‌های فوتوولتایی سلول‌های ساخته شده با نانوذرات TiO_2 توسط رنگدانه‌های پوست سیب زرد، پوست سیب قرمز و گلبرگ‌های ارغوان.

رنگهای طبیعی	V_{oc}(V)	I_{SC}(μA)	J_{SC}(mA/cm^2)	FF	η%
پوست سیب زرد	۰٫۵۳	۲۷٫۴۹	۰٫۱۰۹	۰٫۵۶	۰٫۰۴
پوست سیب قرمز	۰٫۵۳	۵۸٫۵۰	۰٫۲۳۴	۰٫۶۵	۰٫۰۸
گلبرگ ارغوان	۰٫۵۵	۱۷۳٫۸۵	۰٫۶۹۵	۰٫۶۸	۰٫۲۷

[DOI: 10.61186/ijcm.32.1.171]



شکل ۶. منحنی ولتاژ مدار باز نسبت به زمان برای الف) پوست سیب زرد، ب) پوست سیب قرمز و پ) گلبرگ ارغوان.

برداشت

رنگ‌های مستخرج از پوست سیب‌های زرد و قرمز و گلبرگ‌های ارغوان به عنوان رنگدانه در سلول‌های خورشیدی حساس به رنگ استفاده شدند. سلول‌های خورشیدی با استفاده از نانوذرات دی اکسید تیتانیوم در فاز روتایل ساخته شدند. منحنی‌های مشخصه ولتاژ-جریان سلول‌ها در شرایط استاندارد در تاریکی و روشنایی رسم شده و مشخصه‌های فوتوولتایی آنها محاسبه شدند. نتایج نشان داد که بیشترین بازدهی را گلبرگ‌های ارغوان دارند که مقدار آن ۰/۰۲۷٪ است و مقادیر ضریب پرشدگی، ولتاژ مدار باز و جریان اتصال کوتاه آن به ترتیب برابر با V،۰/۶۸ ۰/۵۵ و 173/85μA هستند.

قدردانی

نویسندگان این مقاله کمال تشکر را از مرکز تحقیقات فیزیک پلاسما واحد علوم و تحقیقات دانشگاه آزاد اسلامی و همچنین گروه فیزیک واحد مشهد دانشگاه آزاد اسلامی جهت فراهم آوردن شرایط مناسب برای انجام این تحقیق را دارند.

مراجع

[1] Photovoltaics Report, Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems, ISE with support of PSE AG, Freiburg, 2017, www.ise.fraunhofer.de.

[2] O'Regan B.C., Gr¨ atzel M., *"A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO2 films*". Nature 353, 737 (1991). https://doi.org/10.1038/ 353737a0.

[3] S. J. Fonash, 2010 *"Solar Cell Device Physics",* Elsevier.

[4] O'Regan B., Gratzel M., *"A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films Nature*", 353, 737-740.

[5] Tulloch G. E., *"Light and energy-dye solar cells for the 21st century"*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 164, 209-219.

[6] Master Thesis, Essner J., *"Dye sensitized solar cells: optimization of Gratzel solar cells towards plasmonic enhanced photovoltaics",* Kansas State University, Manhattan, Kansas (2011).

[7] Hern´ andez-Martínez A.R., Est´evez M., Vargas S., Rodríguez R., *"Stabilized conversion efficiency and Dye-Sensitized solar cells from Beta vulgaris pigment",* Int. J. Mol. Sci. 14 (2013) 4081–4093. https://doi.org/10.3390/ijms14024081.

[8] Bhogaita M., Shukla A.D., Nalini R.P., *"Recent advances in hybrid solar cells based on natural dye extracts from Indian plant pigment as sensitizers*", Sol. Energy 137 (2016) 212–224. https://doi.org/10.1016/j.solener.2016.08.003.

[9] Aslam A., Mehmood U., Arshad M.H., Ishfaq A., Zaheer J., Ul Haq Khan A., Sufyan M., *"Dye-sensitized solar cells (DSSCs) as a potential photovoltaic technology for the self-powered*

[DOI: 10.61186/ijcm.32.1.171]

(2018) 75–83. https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2018.03.02.
[18] Obi K., Frolova L., Fuierer P., *"Preparation and performance of prickly pear (Opuntia phaeacantha) and mulberry (Morus rubra) dye-sensitized solar cells*", Sol. Energy 208 (2020) 312–320.
https://doi.org/10.1016/j.solener.2020.08.006.
[19] Patni N., Pillai G.S., Sharma P., *"Effect of using betalain, anthocyanin and chlorophyll dyes together as a sensitizer on enhancing the efficiency of dyesensitized solar cell*", Int. J. Energy Res. https://doi.org/10.1002/er.5752.
[20] Dhafina W.A., Daud M.Z., Salleh H., *"The sensitization effect of anthocyanin and chlorophyll dyes on optical and photovoltaic properties of zinc oxide based dyesensitized solar cells*", Optik (Stuttg). (2020) 207 https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2019.163808.
[21] Silva C., Santos A., Salazar R., Lamilla C., Pavez B., Meza P., Hunter R., Barrientos L., *"Evaluation of dye sensitized solar cells based on a pigment obtained from Antarctic Streptomyces fildesensis*", Sol. Energy 181 (2019) 379–385. https://doi.org/10.1016/j.solener.2019.01.035.
[22] Orona-Navar A., Aguilar-Hern´ andez I., Lopez-Luke ´ T., Pacheco A., Ornelas-Soto N., *"Dye Sensitized Solar Cell (DSSC) by Using a Natural Pigment from Microalgae*", Int. J. Chem. Eng. Appl. 11 (2020) 14–17. https://doi.org/10.18178/ijcea.2020.11.1.772.
[23] Iqbal M.Z., Ali S.R., Khan S., *"Progress in dye sensitized solar cell by incorporating natural photosensitizers",* Sol. Energy 181 (2019) 490–509. https://doi.org/ 10.1016/j.solener.2019.02.023.
[24] Chandra Maurya I., Singh S., Srivastava P., Maiti B., Bahadur L., *"Natural dye extract from Cassia fistula and its application in dye-sensitized solar cell: Experimental and density functional theory studies*", Opt. Mater. (Amst) 90 (2019) 273–280.
https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.02.037.
[25] Arulraj A., Senguttuvan G., Veeramani S., Sivakumar V., Subramanian B., *"Photovoltaic performance of natural metal free photo-sensitizer for TiO2 based dye-sensitized solar cells",* Optik (Stuttg). 181 (2019) 619–626. https://doi.org/10.1016/j. ijleo.2018.12.104.
[26] Omar A., Ali M.S., Abd Rahim N., *"Electron transport properties analysis of titanium dioxide dye-sensitized solar cells (TiO2-DSSCs) based natural dyes using electrochemical impedance internet of things (IoTs) applications",* Sol. Energy 207 (2020) 874–892.
https://doi.org/10.1016/j.solener.2020.07.029.
[10] Song L., Jiang Q., Du P., Yang Y., Xiong J., Cui C., *"Novel structure of TiO2-ZnO core shell rice grain for photoanode of dye-sensitized solar cells*", J. Power Sources 261 (2014) 1–6. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.03.030.
[11] Zhao H., Huang F., Hou J., Liu Z., Wu Q., Cao H., Jing Q., Peng S., Cao G., *"Efficiency Enhancement of Quantum Dot Sensitized TiO2/ZnO Nanorod Arrays Solar Cells by Plasmonic Ag Nanoparticles*", ACS Appl. Mater. Interf. 8 (2016c) 26675–26682. https://doi.org/10.1021/acsami.6b06386.
[12] Matos L.S., Amaral R.C., Murakami Iha N.Y., *"New LbL-TiO2/ZnO Compact Films to Improve Performance of Dye-Sensitized Solar Cells*", Chem. Select 4 (2019) 265–270. https://doi.org/10.1002/slct.201802491.
[13] Nien Y.-H., Hu G.-M., Rangasamy M., Yong Z.-R., Chou J.-C., Lai C.-H., Kuo P.-Y., Chang J.-X., Lin Y.-C., *"Investigation on Photoanode Modified With TiO_2-ZnOAg Nanofibers in Dye-Sensitized Solar Cell Under Different Intensities of Illuminations*", IEEE Trans. Electron Devices 1–7. (2020) https://doi.org/10.1109/ ted.2020.3024159.
[14] Gao F., Wang Y., Shi D., Zhang J., Wang M., Jing X., Humphry-Baker R., Wang P., Zakeeruddin S.M., Gr¨ atzel M., *"Enhance the optical absorptivity of nanocrystalline TiO2 film with high molar extinction coefficient ruthenium sensitizers for high performance dye-sensitized solar cells. J. Am*", Chem. Soc. 130 (2008) 10720–10728. https://doi.org/10.1021/ja801942j.
[15] Ablialimov O., Kedziorek M., Malinska M., Wozniak K., Grela K., *"Synthesis, structure, and catalytic activity of new ruthenium(II) indenylidene complexes bearing unsymmetrical N - heterocyclic carbenes*", Organometallics 33 (2014) 2160–2171. https://doi.org/10.1021/om4009197.
[16] Toivola M., Halme J., Miettunen K., Aitola K., Land P. D, *"Nanostructured dye solar cells on flexible substance- Review",* International and Journal of Energy Research 33 (2009) 1145-1160. http://dx.doi.org/10.1002/er.1605
[17] Calogero G., Barichello J., Citro I., Mariani P., Vesce L., Bartolotta A., Di Carlo A., Di Marco G., *"Photoelectrochemical and spectrophotometric studies on dyesensitized solar cells (DSCs) and stable modules (DSCMs) based on natural apocarotenoids pigments*", Dye. Pigment. 155

activities", Microchem. J. 145 (2019) 578–587. https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.11.022.

[31] Omar F.C., Alejandro P.L, Víctor Hugo R.A, Belkis S., Carlos Alberto G., *"Effects in Band Gap for Photocatalysis in TiO2 Support by Adding Gold and Ruthenium*", Processes 8 (2020) 1032. https://doi.org/10.3390/pr8091032

[32] Kambiz H.P., Mohammad Hossein A.F, *"Application of green walnut shell as a novel pigment in DSSC based on TiO_2 nanoparticles",* Iranian Journal of Biosystems Engineering 2017; 47(4): 746-739. https://doi: 10.22059/ijbse.2017.60271

[33] Narayan M.R.,*" Review:Dye sensitized solar cells based on natural photosensitizers*", Renewable and sustainable Energy Reviews16 (2012) 208-215. https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.07.148

[34] Aldhi Saputro, Adlan Mizan,Nofrijon Sofyan, Akhmad Herman Yuwono, *''Investigating the effect of various extracting solvents on the potential use of red-apple skin (Malus domestica) as natural sensitizer for dye-sensitized solar cell'',* AIP Conference Proceedings 1826, 020006 (2017). https://doi.org/10.1063/1.4979222.

spectroscopy concept", A review. Sol. Energy 207 (2020) 1088–1121. https://doi.org/10.1016/j.solener.2020.07.028.

[27] Carvalho I.C., Barbosa M.L., Costa M.J.S., Longo E., Cavalcante L.S., Viana V.G.F., Santos R.S., *"TiO_2-based dye-sensitized solar cells prepared with bixin and norbixin natural dyes: Effect of 2,2'-bipyridine additive on the current and voltage*", Optik (Stuttg) 218 (2020) 165236. https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2020.165236.

[28] Yildiz Z.K., Atilgan A., Atli A., Ozel ¨ K., Altinkaya C., Yildiz A., *"Enhancement of efficiency of natural and organic dye sensitized solar cells using thin film TiO2 photoanodes fabricated by spin-coating*", J. Photochem. Photobiol. A Chem. 368 (2019) 23–29. https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2018.09.018.

[29] Maurya I.C., Singh S., Senapati S., Srivastava P., Bahadur L., *"Green synthesis of TiO2 nanoparticles using Bixa orellana seed extract and its application for solar cells*", Sol. Energy 194 (2019) 952–958. https://doi.org/10.1016/j.solener.2019.10.090.

[30] Sharmila G., Thirumarimurugan M., Muthukumaran C., *"Green synthesis of ZnO nanoparticles using Tecoma castanifolia leaf extract: Characterization and evaluation of its antioxidant, bactericidal and anticancer*

[DOI: 10.61186/ijcm.32.1.171]